

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-103957

(P2000-103957A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	4 F 2 0 5
C 0 8 G 18/65		C 0 8 G 18/65	A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	4 J 0 3 4
// B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	
B 2 9 K 75:00			

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平10-272716	(71)出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成10年9月28日(1998.9.28)	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72)発明者	大森 英樹 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(74)代理人	100098969 弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

(57)【要約】

【課題】 従来のポリ塩化ビニル樹脂系のものに比べ、低温特性、耐フォッキング性、耐熱老化性、耐光老化性等に優れた成型物得ることのできるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料を提供する。

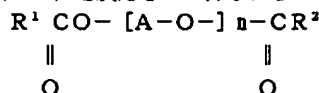
【解決手段】 芳香環含有ジオールからなるジオール成分と脂肪族系ジイソシアネートを主構成成分としてなる数平均分子量が10,000~50,000の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、および必要により添加剤からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香環含有ジオールからなるジオール成分と脂肪族系ジイソシアネートを主構成成分としてなる数平均分子量が10,000～50,000の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)および必要により添加剤からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料。

【請求項2】 (A)中の芳香環含量が5重量%～50重量%である請求項1記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項3】 (A)が、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、数平均分子量500～10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)に、脂肪族系ジアミン(b1)および脂肪族モノアミン(b2)を反応させて得られる*



【式中、R¹ および R² は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、Aは炭素数2～4のアルキレン基を表し、nは2～25の整数を表す。】で示されるポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルである請求項1～6いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項8】 一般式(1)におけるR¹ および R² がフェニル基、アルキルフェニル基およびハロゲン置換フェニル基から選ばれる基であり、nが2～15の整数である請求項7記載のスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はスラッシュ成形用材料に関する。さらに詳しくは、低温においてもソフト感を有し、ほとんどフォギングのない成形体を与えるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 スラッシュ成形法は、複雑な形状(アンダーカット、深絞り等)の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等の用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル(以下PVCという)系粉末がこのような用途に使用されている(例えば特開平5-279485号公報)。しかし、軟質化されたPVCは低分子量の可塑剤を多量に含有するため、可塑剤の凝固点以下ではソフト感が消失してしまう問題があった。また、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成(フォギング)したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化による黄変の問題があった。上記問題点を解決し、低分子量可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、PV

* 熱可塑性ウレタンエラストマーであって、(a2)および/または(a3)が、芳香環含有ジオールである請求項1または2記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項4】 高分子ジオール(a2)が、2価アルコール類と芳香族ジカルボン酸から誘導されるポリエステルジオールである請求項3記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項5】 2価アルコールが、2価フェノール類のオキシアルキレンエーテルである請求項4記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項6】 平均粒径が50～400μmの粉体であり、かつ100μm未満の粒子の含有量が50重量%以下である請求項1～5いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項7】 (B)が、下記一般式(1)

(1)

Cに柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を配合して変性したものが提案されている(例えば特公昭53-29705号、特公昭59-39464号、特公昭60-30688号各公報)。しかし、これらのいずれにおいても主体樹脂がPVCであるため、成形物のフォギングの問題は依然として解決されず、また可塑剤の樹脂に対する相溶性が不十分なため顔料の分散性が悪く淡色では色ムラが発生し易いという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の問題点が改善された、低温においてもソフト感を有し、ほとんどフォギングがなく、耐薬品性などの耐久性に優れ、顔料分散性に優れるため淡色でも色ムラのない自動車インストルメントパネル等の成形体を得ることのできるスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、芳香環含有ジオールからなるジオール成分と脂肪族系ジイソシアネートを主構成成分としてなる数平均分子量が10,000～50,000の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、および必要により添加剤からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料である。

【0005】

本発明における熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)は、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、数平均分子量500～10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ポリオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)に、脂肪族系ジアミン(b1)および脂肪族モノアミン(b2)を反応させることにより得られるが、スラッシュ成形用材料としての耐久性能を

発現させるためには、(a2)および/または(a3)の少なくとも一部が芳香環含有ジオールである必要がある。

【0006】上記脂肪族系ジイソシアネート(a1)としては、①炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2~18の脂肪族ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等]；②炭素数4~15の脂環族ジイソシアネート[イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン等]；③炭素数8~15の芳香脂環族ジイソシアネート[m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)等]；④これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するジイソシアネート変性物)；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはIPDIおよび水添MDIである。

【0007】上記高分子ジオール(a2)としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0008】上記ポリエステルジオールとしては、例えば①2価アルコール類とジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級(炭素数1~4)アルキルエステル、酸ハライド等]との縮合重合によるもの；②2価アルコール類を開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0009】上記2価アルコール類の具体例としては、脂肪族2価アルコール類[直鎖ジオール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど)、分岐鎖を有するジオール(プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-もしくは2,3-ブタンジオールなど)など]；脂環基含有2価アルコール類[1,4-ビス(ヒ

ドロキシメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなど]；芳香環含有2価アルコール類[m-およびp-キシリレングリコール、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど)のアルキレンオキシド付加物(分子量500未満)、ジヒドロキシナフタレンのアルキレンオキシド付加物(分子量500未満)、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、芳香環2価アルコール類およびこれと脂肪族2価アルコール類または脂環基含有2価アルコール類との併用である。

【0010】上記①のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、炭素数4~15の脂肪族ジカルボン酸[コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など]、炭素数8~12の芳香族ジカルボン酸[テレフタル酸、イソフタル酸など]、これらのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキルエステル(ジメチルエステル、ジエチルエステルなど)、酸ハライド(酸クロライド等)など]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、(A)に芳香環を導入するため、芳香族ジカルボン酸の使用が好ましい。

【0011】上記②のラクトンモノマーとしては γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0012】ポリエーテルジオールとしては、2価のフェノール類にアルキレンオキシドが付加した構造の化合物が挙げられる。

【0013】上記2価のフェノール類としてはビスフェノール類[ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど]、単環フェノール類[カテコール、ヒドロキノンなど]などが挙げられる。

【0014】上記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、1,2-、1,3-、1,4-もしくは2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、炭素数5~10またはそれ以上の α -オレフィンオキシド、エピクロルヒドリンおよびこれらの2種以上の混合物(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。

【0015】これらのうち好ましいものは、2価フェノール類にアルキレンオキシドが付加したものであり、さらに好ましいものはビスフェノール類にEOが付加したものである。

【0016】また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0017】これらの高分子ジオール(a2)のうちで

好ましいものはポリエステルジオールであり、さらに好ましいのは芳香環含有2価アルコール類の1種以上と芳香族ジカルボン酸の1種以上とから誘導される縮合ポリエステルジオールであり、特に好ましいものはビスフェノールAアルキレンオキシド付加物(分子量500未満)とイソ-および/またはテレフタル酸とから誘導される縮合ポリエステルジオールである。

【0018】該(a2)の数平均分子量は通常500~10,000、好ましくは800~5,000、さらに好ましくは1,000~3,000である。数平均分子量が500未満では十分なソフト感が得られず、10,000を超えるところの強度が発現しない。なお、ここでいう数平均分子量は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、ポリスチレンなどの分子量標準サンプルから得た検量線を基に算出できる。

【0019】該(a2)と共に必要により使用される低分子ジオール(a3)としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。該(a3)として好ましいものは脂肪族ジオールである。

【0020】熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)の製造において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)を形成する際の(a1)、(a2)および(a3)のモル比は、(a1)1モルに対し、(a2)は通常0.1~0.5モル、好ましくは0.2~0.4モルであり、(a3)は通常0~0.2モル、好ましくは0.05~0.15モルである。また、該ウレタンプレポリマー(a)の遊離イソシアネート基含量は通常1~10重量%、好ましくは3~6重量%である。

【0021】該熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)は、上記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)に脂肪族系ジアミン(b1)および脂肪族モノアミン(b2)を反応させることにより得られる。

【0022】上記(b1)としては、脂環族ジアミン[4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等]；脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 α , α ', α' -テトラメチルキシリレンジアミン等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソホロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【0023】上記(b2)としては、モノアルキルアミン[メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等]；ジアルキルアミン[ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等]；アルカノールアミン[モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等]およびこれらの2種以上の混合物

が挙げられる。これらのうち好ましいものはジアルキルアミンであり、特に好ましいものはジプロピルアミンおよびジブチルアミンである。

【0024】上記(A)の形成反応において、ウレタンプレポリマー(a)のイソシアネート基1当量に対する(b1)の当量比は、通常0.2~0.7当量、好ましくは0.3~0.6当量であり、また(b2)の当量比は、通常0.02~0.2当量、好ましくは0.05~0.15当量である。

【0025】本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)の粉体の製造方法としては特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

①ブロック状またはペレット状の(A)を冷凍粉砕法、氷結粉砕法等の方法で粉砕し、(A)の粉体を得る方法。

②(A)を溶解しない有機溶剤(n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなど)中で(A)の非水分散体を形成させ、該非水分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法(例えば特開平04-255755号公報明細書に記載の方法)。

③分散剤を含有した水中で(A)の水分散体を形成させ、該水分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法(例えば特開平07-133423号および特開平08-120041号各公報明細書に記載の方法)。

これらのうちでは、多量の有機溶剤を使用せずしかも所望の粒度の粉体が容易に得られる点で③の方法が好ましい。

【0026】該(A)の数平均分子量は10,000~50,000、好ましくは15,000~30,000である。数平均分子量が10,000未満では所望の破断強度のスラッシュ成形体を得ることができず、50,000を超えると熱溶融時の溶融粘度が上昇して成形が困難になる場合がある。

【0027】該(A)中の芳香環含量は、(A)成分全重量に対し通常5重量%~50重量%、好ましくは10重量%~40重量%である。芳香環含量が5重量%未満では成形物の耐久性能が不十分となり、50重量%を超えると熱溶融時の溶融粘度が上昇して成形が困難になる場合がある。

【0028】該(A)の熱軟化開始温度は通常120~200℃、好ましくは130~150℃である。熱軟化開始温度が120℃未満では樹脂粉末同士のブロッキングが発生し易く、200℃を超えると平滑な表面を有する成形物を得ることが困難になる場合がある。

【0029】本発明において使用される可塑剤(B)としては、ポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル；フタル酸エステル[フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等]；脂肪族2塩基酸エステル

10

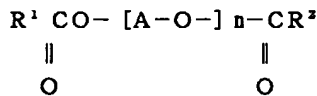
20

30

40

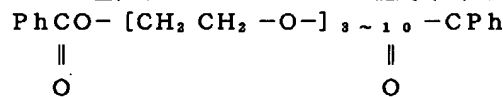
50

〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；トリメリット酸エステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；脂肪族リン酸エステル〔トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシホスフェート等〕；芳香族リン酸エステル〔トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチル*

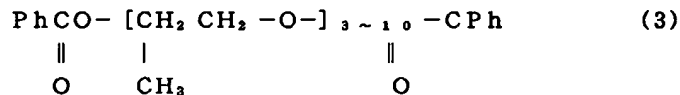


〔式中、 R^1 および R^2 は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、Aは炭素数2～4の2価のアルキレン基を表し、nは2～25の整数を表す。〕で示されるポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル（B1）である。

【0031】上記一般式（1）において、 R^1 および R^2 としては、炭素数1～10のアルキル基および／またはハロゲン（Cl、Brなど）で核置換（置換度1～3）されていてもよい芳香族炭化水素基（フェニル基、トルイル基、キシレニル基、4-ブチルフェニル基、2,4-ジブチルフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、ノニルフェニル基など）が挙げられる。また、Aとしては炭素数2～4の直鎖または分岐のアルキレン基（エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン



および



上記式（2）および（3）中のPhはフェニル基である。

【0034】上記芳香族カルボン酸ジエステル（B1）の製造方法としては特に限定されないが、例えば、①芳香族モノカルボン酸もしくはその低級アルキル（炭素数1～4）エステルとポリアルキレングリコールとを減圧下で加熱し、生成する水またはアルコールを除去する方法、②芳香族モノカルボン酸の無水物とポリアルキレングリコールとを反応させ、過剰のモノカルボン酸を中和し抽出により除去する方法などが挙げられる。

【0035】該（B1）はそれ単独あるいは前記の他の可塑剤の1種以上と併用して用いられる。併用する場合は（B）中の（B1）の含有量が50重量%以上、好ましくは70重量%以上であることが、スラッシュ成形体の良好な低温物性および耐フォギング性が得られる点か

*ヘキシルジフェニルホスフェート、トリス（2,6-ジメチルフェニル）ホスフェート等〕；ハロゲン脂肪族リン酸エステル〔トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（β-クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリプロモノオベンチル）ホスフェート等〕；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0030】該可塑剤（B）として例示したもののうち好ましいものは、ポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルであり、下記一般式（1）

（1）

※基、n-ブチレン基、イソブチレン基など）およびこれらのハロゲン置換された基（1-クロロメチルエチレン基、1-ブロモメチルエチレン基など）が挙げられる

【0032】これらのうち好ましいものは、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立にフェニル基またはアルキル（炭素数1～10）フェニル基、Aがアルキレン基のものである。また、上記一般式（1）におけるnは通常2～25、好ましくは3～15、さらに好ましくは3～10である。nが25を越えると凝固点が0℃を越えるものとなるためスラッシュ成形体の低温でのソフト感が低減し、2未満では沸点が200℃を下回るためフォギングが発生する傾向となる。

【0033】該（B1）として特に好ましいものは、下記式（2）および（3）で示される化合物である。

（2）

ら望ましい。

【0036】本発明のスラッシュ成形用材料において、ポリウレタンエラストマー（A）に対する可塑剤（B）の配合割合は、（A）100重量部あたり通常2～80重量部、好ましくは5～50重量部である。（B）が2重量部未満では成形時の熔融粘度が高く成形が困難となり、80重量部を越えると成形体の表面に（B）が経時的にブリードアウトする傾向となる。

【0037】本発明において使用される添加剤としては、顔料、安定剤およびその他の添加剤が挙げられる。

【0038】顔料としては特に限定されず、公知の有機顔料および／または無機顔料を使用することができ、

（A）100重量部あたり、通常0.5～5重量部配合する。有機顔料としては例えば不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料

等が挙げられ、無機系顔料としては例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物、金属塩類（硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩等）、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0039】安定剤としては特に限定されず公知の酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を使用することができ、(A) 100重量部あたり、通常0.01～5重量部配合される。酸化防止剤としては、フェノール系〔たとえば2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール等〕；ビスフェノール系〔たとえば2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等〕；リン系〔たとえばトリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト等〕などが挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系〔たとえば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等〕；ベンゾトリアゾール系〔たとえば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等〕、サリチル酸系〔フェニルサリシレートなど〕；ヒンダードアミン系〔たとえばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等〕などが挙げられる。

【0040】本発明のスラッシュ成形用材料に任意に含有させることのできるその他の添加剤としては、たとえばブロッキング防止剤、離型剤、耐熱安定剤、難燃剤などが挙げられる。

【0041】本発明のスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

① (A) の粉体、(B) および添加剤を一括して混合装置で混合する方法。

② あらかじめ (B) および添加剤を混合しておき、これを (A) の粉体と混合する方法。

③ (A) の粉体を製造する任意の段階であらかじめ (B) および添加剤の一部または全部を含有させておく方法。

これらうち製造工程の簡略化の点から②の方法が好ましい。

【0042】本発明のスラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。粉体混合装置としては、高速剪断混合装置〔例えばヘンシェルミキサー（商品名）等〕、低速混合装置〔例えばナウタミキサー、プラネタリーミキサー等〕等が挙げられる。

【0043】本発明のスラッシュ成形用材料の平均粒径は50～400 μm 、好ましくは100～300 μm 、特に好ましくは130～200 μm である。平均粒径が50 μm 未満では粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難になり、400 μm を越えると成形した表皮にピンホールが

発生しやすくなる。また、100 μm 未満の粒子の割合は通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。50重量%を越えると粉塵が発生し作業環境が悪化するとともに粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。

【0044】また、安息角は通常35°以下、好ましくは33°以下であり、スパチュラ角は通常50°以下、好ましくは40°以下である。安息角およびスパチュラ角が上記範囲外であると粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。なお、ここでいう平均粒子径は〔「TUBTEC」、レーゼンテック社製〕などの粒度分布測定機で測定した篩い下50%の粒子径の値であり、安息角およびスパチュラ角は〔「パウダーテスタ」、ホソカワミクロン社製〕で測定される値である。【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0046】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、イソフタル酸ジメチル388部とビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物〔「ニューポールBPE-20T」、三洋化成工業（株）製〕790部を投入し、120℃で溶解した後、酢酸亜鉛0.5部を投入して、5 mmHgの減圧下で200℃に加熱して縮合エステル化を行い、分子量約2,000、水酸基価55の芳香環含有ポリエステルジオールを得た。これを〔芳香環含有高分子ジオール1〕とする。

【0047】製造例2

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、テレフタル酸ジメチル842部および1,4-ブタンジオール436部を投入し、120℃で溶解した後、酢酸亜鉛0.5部を投入して、160℃常圧で2時間反応させ、引き続き徐々に加熱すると共に減圧し、200℃、5 mmHgに到達してから2時間縮合エステル化を行った。これにより、分子量約2,100、水酸基価53の芳香環含有ポリエステルジオール〔芳香環含有高分子ジオール2〕を得た。

【0048】製造例3

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、〔芳香環含有高分子ジオール1〕878部を投入し、110℃で溶解した。続いて水添MDI 122部を投入し、110℃で6時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.6%であった。これを〔プレポリマー1〕とする。

【0049】製造例4

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、

【芳香環含有高分子ジオール1】405部、数平均分子量が2,000、ヒドロキシル価が57のポリエチレンアジベートジオール〔「サンエスター2620」、三洋化成工業(株)製〕405部およびビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物〔「ニューボールBPE-20T」、三洋化成工業(株)製〕40部を投入し、120℃で溶解した。続いて水添MDI150部を投入し、110℃で8時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.1%であった。これを〔プレポリマー2〕とする。

【0050】製造例5

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、【芳香環含有高分子ジオール2】890部を投入し、120℃で溶解した。続いてIPDI110部を投入し、120℃で4時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.8%であった。これを〔プレポリマー3〕とする。

【0051】製造例6

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、【芳香環含有高分子ジオール2】400部、数平均分子量が2,000、ヒドロキシル価が55のポリエチレンアジベートジオール〔「サンエスター2620」、三洋化成工業(株)製〕400部およびビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物〔「ニューボールBPE-20T」、三洋化成工業(株)製〕55部を投入し、120℃で溶解した。続いてIPDI145部を投入し、110℃で8時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.5%であった。これを〔プレポリマー4〕とする。

【0052】製造例7

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量が2,000、ヒドロキシル価が55のポリエチレンアジベートジオール〔「サンエスター2620」、三洋化成工業(株)製〕810部および1,4-ブタンジオール25部を投入し、続いてIPDI165部を投入し、100℃で10時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.3%であった。これを〔プレポリマー5〕とする。

【0053】製造例8

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、【芳香環含有高分子ジオール2】90部、数平均分子量が2,000、ヒドロキシル価が55のポリエチレンアジベートジオール〔「サンエスター2620」、三洋化成工業(株)製〕730部および1,4-ブタンジオール25部を投入し、120℃で溶解した。続いてIPDI155部を投入し、110℃で8時間反応を行い、イ

ソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.1%であった。これを〔プレポリマー6〕とする。

【0054】製造例9

ビーカー内に〔プレポリマー1〕220部を投入し、ポリビニルアルコール〔「PVA-235」、(株)クラレ製〕3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソホロンジアミン27.5部とジブチルアミン2.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、次いでブロッキング防止剤〔「サイロイド978」(微粉末シリカ)、富士デヴィソン化学製〕1部および耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.5部を加えウレタンエラストマー粉末(F1)を調製した。該(F1)の数平均分子量(GPC測定による、以下同様)は25,000、平均粒径は150μm、熱軟化開始温度(示差熱分析による、以下同様)は145℃であった。また、ウレタンエラストマー中の芳香環含有量は38.4%であった。

【0055】製造例10

製造例9において、〔プレポリマー1〕220部を〔プレポリマー2〕223部に、イソホロンジアミン27.5部を24.9部に、ジブチルアミン2.5部を2.1部に代えた以外は製造例9と同じ方法で、ウレタンエラストマー粉末(F2)を調製した。該(F2)の数平均分子量は26,000、平均粒径は140μm、熱軟化開始温度は147℃であった。また、ウレタンエラストマー中の芳香環含有量は17.7%であった。

【0056】製造例11

製造例9において、〔プレポリマー1〕220部を〔プレポリマー3〕217部に、イソホロンジアミン27.5部を30.4部に、ジブチルアミン2.5部を2.6部に代えた以外は製造例9と同じ方法で、ウレタンエラストマー粉末(F3)を調製した。該(F3)の数平均分子量は23,000、平均粒径は165μm、熱軟化開始温度は146℃であった。また、ウレタンエラストマー中の芳香環含有量は26.2%であった。

【0057】製造例12

製造例9において、〔プレポリマー1〕220部を〔プレポリマー4〕218部に、イソホロンジアミン27.5部を29.6部に、ジブチルアミン2.5部を2.4部に代えた以外は製造例9と同じ方法で、ウレタンエラストマー粉末(F4)を調製した。該(F4)の数平均分子量は28,000、平均粒径は125μm、熱軟化開始温度は148℃であった。また、ウレタンエラストマー中の芳香環含有量は11.8%であった。

【0058】製造例13

製造例9において、[ブレポリマー1]220部を[ブレポリマー5]225部に、イソホロンジアミン27.5部を22.7部に、ジブチルアミン2.5部を2.3部に代えた以外は製造例9と同じ方法で、ウレタンエラストマー粉末(F5)を調製した。該(F5)の数平均分子量は24,000、平均粒径は150 μ m、熱軟化開始温度は138℃であった。このウレタンエラストマーは芳香環を含有しない。

【0059】製造例14

製造例9において、[ブレポリマー1]220部を[ブレポリマー6]223部に、イソホロンジアミン27.5部を24.9部に、ジブチルアミン2.5部を2.1部に代えた以外は製造例9と同じ方法で、ウレタンエラストマー粉末(F6)を調製した。該(F6)の数平均分子量は25,000、平均粒径は160 μ m、熱軟化開始温度は142℃であった。また、ウレタンエラストマー中の芳香環含有量は2.6%であった。

【0060】実施例1

(F1)100部、可塑剤(B)としてポリエチレングリコール(分子量200)のジ安息香酸エステル15部および添加剤として酸化チタン「タイベークR-820」、石原産業(株)製「1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、ブロッキング防止剤[「サイロイド978」(微粉末シリカ)、富士デヴィソン化学製]1部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料(S1)を得た。粒度分布測定機[「TUBTEC」、レーゼンテック社製]を用いて測定した(以下同様)この(S1)の平均粒径は160 μ mであり、100 μ m未満の粒子含量は18%であった。

【0061】実施例2

実施例1の(F1)の替わりに(F2)を使用する以外は、同じ方法で、本発明のスラッシュ成形用材料(S2)を得た。この(S2)の平均粒径は165 μ mであり、100 μ m未満の粒子含量は15%であった。

【0062】実施例3

実施例1の(F1)の替わりに(F3)を使用する以外は、同じ方法で、本発明のスラッシュ成形用材料(S3)を得た。この(S3)の平均粒径は176 μ mであ

り、100 μ m未満の粒子含量は15%であった。

【0063】実施例4

実施例1の(F1)の替わりに(F4)を使用する以外は同じ方法で、本発明のスラッシュ成形用材料(S4)を得た。この(S4)の平均粒径は174 μ mであり、100 μ m未満の粒子含量は16%であった。

【0064】比較例1

実施例1の(F1)の替わりに(F5)を使用する以外は、同じ方法で、比較のスラッシュ成形用材料(S5)を得た。この(S5)の平均粒径は165 μ mであり、100 μ m未満の粒子含量は18%であった。

【0065】比較例2

実施例1の(F1)の替わりに(F6)を使用する以外は同じ方法で、比較のスラッシュ成形用材料(S6)を得た。この(S6)の平均粒径は177 μ mであり、100 μ m未満の粒子含量は13%であった。

【0066】物性測定例1

実施例1～4および比較例1～2で得た(S1)～(S6)を、それぞれ220℃に加熱した金型に30秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。

【0067】(試験方法)

耐薬品性：エタノール、ガソリン、NaOH1%水溶液をそれぞれスポイドで成形シート表面に数滴垂らし、常温で1時間、次いで80℃循環乾燥機中で1時間放置した後、シート表面の薬品を垂らした部位を、湿った拭きで拭き、外観の変化を次の評価基準で目視判定した。

○：変化なし

△：僅かに変化が確認できるが溶解していない

×：樹脂が部分的に溶解しており明らかな変化が認められる

破断強度および伸び率(25℃)、低温破断強度および伸び率(-35℃)ならびに硬度：JIS-K6301に準じて測定した。

【0068】

【表1】

15				16			
実施例				比較例			
1	2	3	4	1	2		
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5	S6	
ウレタンエラストマー	38.4	17.7	26.2	11.8	0	2.6	
中の芳香環含量 (%)							
耐薬品性 エタノール	○	○	○	○	×	△	
耐薬品性 ガソリン	○	○	○	○	△	△	
耐薬品性 NaOH水	○	○	○	○	△	○	
伸び率 (%)	220	240	230	310	350	230	
破断強度 (MPa)	19	15	17	17	10	12	
低温伸び率 (%)	130	125	140	130	160	105	
低温破断強度 (MPa)	22	20	24	24	25	25	
硬度 (JIS-A)	85	83	75	75	73	85	

【0069】物性測定例2

物性測定例1と同様にして得た(S1)～(S6)の各成形シートをモールド内にセットした状態でその上にウレタンフォーム形成成分[EOチップドポリプロピレントリオール(数平均分子量5,000)95部、トリエタノールアミン5部、水2.5部、トリエチルアミン1部およびポリメリックMDI61.5部からなる]を添加し発泡密着させ、(S1)～(S6)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体を得た。これらの成形体を120℃の循環乾燥器内で500時間熱処理した後、該

成形体からウレタンフォームをとり除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。

伸び率(25℃、-35℃):JIS-K6301に準じて測定した。

外観変化:下記評価基準で目視判定した。

○:変化無し、×:変化有り

【0070】

【表2】

17	(10)				18	
	実施例				比較例	
	1	2	3	3	1	2
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5	S6
芳香環含量 (%)	38.4	17.7	26.2	11.8	0.0	2.6
熱処理後の伸び (%) (25℃)	180	170	160	160	10	40
熱処理後の伸び (%) (-35℃)	110	130	100	120	0	30
外観変化	○	○	○	○	×	×

【0071】物性測定例3

物性測定例2で得た(S1)～(S6)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体をそれぞれブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェードメーター内で40 20 0時間処理した。処理後成形体からウレタンフォームをとり除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。 *

* 伸び率(25℃、-35℃): JIS-K6301に準じて測定した。

外観変化: 下記評価基準で目視判定した。

○: 変化無し、×: 変化有り

【0072】

【表3】

17	(10)				18	
	実施例				比較例	
	1	2	3	3	1	2
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5	S6
芳香環含量 (%)	38.4	17.7	26.2	11.8	0.0	2.6
フェート*メ*処理後の伸び (%) (25℃)	130	170	150	140	10	50
フェート*メ*処理後の伸び (%) (-35℃)	105	105	120	110	0	0
外観変化	○	○	○	○	×	×

成形用材料は下記の効果を有する。

1. ブロックポリイソシアネート等の架橋剤を含まない実質的に熱可塑性の材料でありながら、耐薬品性、耐熱老化性、耐光老化性等に優れた成形体を与えることができる。
2. 成形温度を広い範囲で設定できる。
3. 適度な硬度と柔軟性を有し、低温でのソフト感に優れ、ほとんどフォギングのない成形体を得ることができ*

＊る。

4. 熱溶解性に優れるので、色ムラが無く、外観の優れた成形体を得ることができる。

上記効果を奏することから本発明のスラッシュ成形用材料から得られる成形体は、インパネをはじめ自動車の各種内装材として極めて有用である。また、表皮付きソファ等インテリア家具など他の成形品への応用も可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月2日(1999. 8. 2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

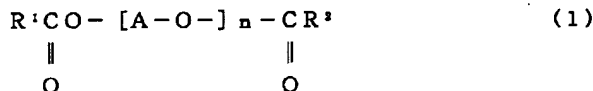
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香環含有ジオールからなるジオール成分と脂肪族系ジイソシアネートを主構成成分としてなる数平均分子量が10,000～50,000の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)および必要により添加剤からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料。

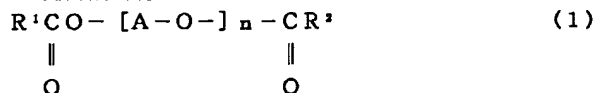
【請求項2】 (A)中の芳香環含量が5重量%～50重量%である請求項1記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項3】 (A)が、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、数平均分子量500～10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレ*



【式中、R¹ および R² は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、Aは炭素数2～4のアルキレン基を表し、nは2～25の整数を表す。】で示されるポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルである請求項1～6いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項8】 一般式(1)におけるR¹ およびR² がフェニル基、アルキルフェニル基およびハロゲン置換フェニル基から選ばれる基であり、nが2～15の整数である請求項7記載のスラッシュ成形用材料。★



【式中、R¹ および R² は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、Aは炭素数2～4の2価のアルキレン基を表し、nは2～25の整数を表す。】で示されるポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエス

※タンブレポリマー(a)に、脂肪族系ジアミン(b1)および脂肪族モノアミン(b2)を反応させて得られる熱可塑性ウレタンエラストマーであって、(a2)および/または(a3)が、芳香環含有ジオールである請求項1または2記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項4】 高分子ジオール(a2)が、2価アルコール類と芳香族ジカルボン酸から誘導されるポリエステルジオールである請求項3記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項5】 2価アルコールが、2価フェノール類のオキシアルキレンエーテルである請求項4記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項6】 平均粒径が50～400μmの粉体であり、かつ100μm未満の粒子の含有量が50重量%以下である請求項1～5いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項7】 (B)が、下記一般式(1)

★【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】該可塑剤(B)として例示したもののうち好ましいものは、ポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルであり、下記一般式(1)

テル(B1)である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

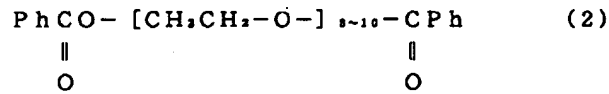
【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

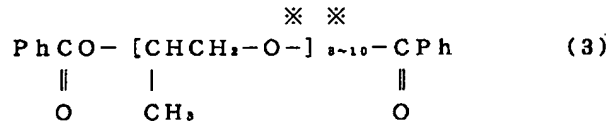
* 記式(2)および(3)で示される化合物である。

【補正内容】

【0033】該(B1)として特に好ましいものは、下*



および



上記式(2)および(3)中のPhはフェニル基である。

★【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正4】

【0072】

【補正対象書類名】明細書

【表3】

【補正対象項目名】0072

	★ 実施例				比較例	
	1	2	3	3	1	2
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5	S6
芳香環含量(%)	38.4	17.7	26.2	11.8	0.0	2.6
フーダー処理後の伸び (%) (25℃)	130	170	150	140	10	50
フーダー処理後の伸び (%) (-35℃)	105	105	120	110	0	0
外観変化	○	○	○	○	×	×

フロントページの続き

(72)発明者 高井 好嗣

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4F205 AA31A AA45 AB07 AC04B

AE10 AH25 GA13 GB01 GC04

GE03 GE24 GF01 GF02 GF47

(72)発明者 鶴飼 順三

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

4J002 CK021 EH036 EH086 EH146

EW046 EW056 FD026 FD030

FD090 FD130 FD160 QN00

(72)発明者 西村 秀雄

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

4J034 BA08 CA15 CC03 CC12 CC23

CC26 CC62 DF11 DF12 DF16

DF17 DF20 DF22 DG03 DG04

(72)発明者 小林 一夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

DG05 DG14 DG29 DH00 HA07

HB06 HB09 HC03 HC06 HC09

HC12 HC17 HC22 HC34 HC46

(72)発明者 野村 真人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

HC52 HC71 HC73 JA42 MA12

QA05 QB15 QD06 RA12